

DialogIP

POLYMERIZATION OF PROPYLENE

Publication Number: 10-045834 (JP 10045834 A) , February 17, 1998

Inventors:

- FUJITA TAKASHI
- NAKAMURA KENICHI
- GOTO SHIRO
- AIHARA HIDEO

Applicants

- MITSUBISHI CHEM CORP (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 08-208535 (JP 96208535) , August 07, 1996

International Class (IPC Edition 6):

- C08F-010/06
- C08F-002/02
- C08F-004/654

JAPIO Class:

- 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY--- High Polymer Molecular Compounds)

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for polymerizing propylene by which the propylene is stably polymerized in high activity and excellent productivity to form a polymer having a high stereoregularity by polymerizing the propylene under a specific condition.

SOLUTION: Propylene is carried out a solventless polymerization at a polymerization temperature higher than the critical temperature of the reaction system in a polymerization system and lower than the melting point of the polymer to be polymerized under a polymerization pressure higher than the critical pressure of the reaction system in the polymerization system, preferably, at 90-160 deg.C polymerization temperature under 45-500kg/cm(sup 2) polymerization pressure. Moreover, a Ziegler catalyst or magnesium-supporting type catalyst, especially a catalyst by which a compound containing a vinyl group is previously polymerized is preferably used as the catalyst, and components comprising the propylene, hydrogen, ethylene and an .alpha.-olefin are preferably used as the reaction system.

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 5762734

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208535

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 15/02		9546-4H		
B 0 1 J 29/18		X		
C 0 7 C 2/66				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-17068

(22) 出願日 平成7年(1995)2月3日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 清浦 忠光

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

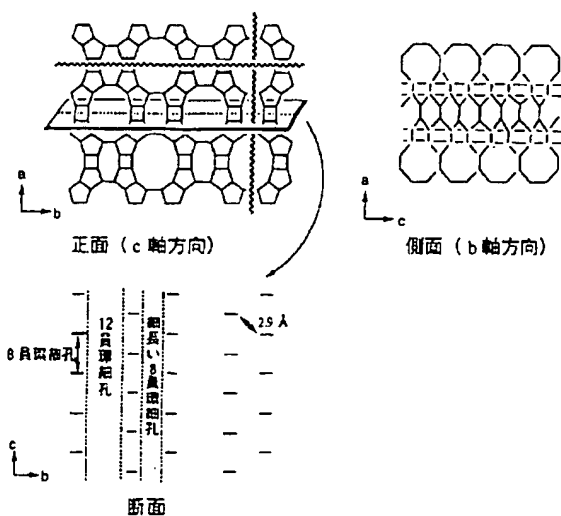
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 アルキルベンゼンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ベンゼンをアルキル化剤でアルキル化し、エチルベンゼンまたはキュメン等のモノアルキルベンゼンを製造するに際し、モノアルキル化体の選択率を増加させ、ジアルキル化体の生成を抑制し、ジフェニルアルキル体等の副生を低減する方法を提供する。

【構成】 ベンゼンをアルキル化剤でアルキル化しアルキルベンゼン類を製造するに際し、モルデナイト結晶のc軸方向の長さaとa軸もしくはb軸方向の長さの比、 c/a または c/b が2以上であるモルデナイトを触媒として使用することを特徴とするアルキルベンゼン類の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベンゼンをアルキル化剤でアルキル化しアルキルベンゼン類を製造するに際し、モルデナイト結晶のc軸方向の長さとし、a軸もしくはb軸方向の長さの比、 c/a または c/b が2以上であるモルデナイトを触媒として使用することを特徴とするアルキルベンゼン類の製造方法。

【請求項2】 モルデナイト結晶の c/a または c/b が3以上である請求項1記載の方法。

【請求項3】 モルデナイト触媒の外表面が、シリル化剤によりシリル化処理されたものである請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 モルデナイト触媒の外表面のシリル化処理を液相で行う請求項3記載の方法。

【請求項5】 モルデナイトのシリカ／アルミナ比が100以下である請求項1、2、3または4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルキルベンゼンの製造方法、より詳細にはベンゼンをエチレンもしくはプロピレン等の低級オレフィン、またはジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン等のアルキル化剤でアルキル化しエチルベンゼンまたはキュメン等のアルキルベンゼン類を製造する改良された方法に関するものである。 本発明の方法で得られるエチルベンゼンはスチレンモノマーの原料または溶剤として、キュメンはフェノール、アセトン、またはアルファーメチルスチレン等の製造原料として大量に使用される有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】 従来アルキルベンゼン類を製造するにはベンゼンとオレフィン類等のアルキル化剤を塩化アルミニウム- HCl 、 BF_3 - HF 、等のフリーデルクラフト触媒、または、固体燐酸触媒等の存在下に反応させて製造してきた。上記した触媒は何れも腐食性の化合物であり、反応装置の腐食の問題または腐食性のスラッジ等の廃棄物が発生する等の難点があり、これらの難点の無いアルキル化触媒として固体酸触媒を使用する方法が多数提案されるに至った。

【0003】 例えば、US-3,367,884(1968)にはH型モルデナイトを触媒としてベンゼンとプロピレンからクメンを製造する方法が開示されている。

特公昭49-003976、特公昭50-027834、US-3,562,345にはアルキル芳香族とベンゼンのトランスアルキル化反応にモルデナイトに第7族、または8族の金属を組み合わせたものを触媒に使用する方法が提案されている。

【0004】 特開昭46-003714にはシリカ／アルミナ比が40以下のモルデナイトを触媒に使用するアルキル化、トランスアルキル化が記載されている。US

-3,716,597(1970)には、 γ -アルミナ等の広表面積を持つアルミナにモルデナイトを分散させて調製した触媒を使用するアルキル化が記載されている。

【0005】 特開昭53-050084、US-4,151,120にはシリカ／アルミナ比10~100、ナトリウム含有量<0.5%、コバルト、ニッケル、銀、またはパラジウムを含有するモルデナイトを触媒としアルキル芳香族のトランスアルキル化、不均化を行う方法が開示されている。特開昭53-060318には銀または銅を付けたY型ゼオライトとモルデナイトの混合物触媒を使用するエチルベンゼンの製造法が記載されている。

【0006】 特開昭58-216128にはハメツトの酸度関数 H_0 が-8.2より弱い酸点を持つH型モルデナイトを触媒に使用するモノアルキルベンゼン類の製造法が記載されている。特開平01-165531、US-4,891,448にはシリカ／アルミナ比が15以上、対称性指数 SI が1以上、全細孔容積が0.8~0.45ml/gのモルデナイトを触媒に使用し、ビフェニル類を低級オレフィンでアルキル化し、4,4'にアルキル基を持つビフェニル類を得る方法が開示されている。

【0007】 特開平02-174731、EP-366517にはシリカ／アルミナ比が30~80、エレメンタリーセル容積2.745~2.735nm³であるモルデナイト触媒を使用してモノアルキルベンゼンの取得量を増加させる方法が開示されている。

【0008】 特開平06-239771、US-5,243,116にはベンゼンを2~18のオレフィンでアルキル化する際にシリカ／アルミナ比>30、 SI >1のモルデナイトを使用し、キシレン類の副生を低減する方法が開示されている。

【0009】 また、US-5,198,595にはベンゼンとオレフィンの反応工程にシリカ／アルミナ比>160のモルデナイト触媒を使用し、副生したジ、およびトリアルキルベンゼンのトランスアルキル化工程にシリカ／アルミナ比>50のモルデナイトを使用するデュアル・ベッド(dual-bed)方式が提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように腐食性化合物を触媒に使用することによる装置腐食、腐食性を示すスラッジ排出等の問題は固体酸触媒、例えば、ゼオライト等の使用で解決できる。然しながら、固体酸触媒にはまた別な問題点がある。すなわち、固体酸触媒によるアルキル化には、(1)アルキル化剤であるオレフィンのオリゴマー化による重質オレフィンの生成、(2)重質オレフィンと芳香族との反応による高沸点化合物の生成、(3)上記(1)、(2)に起因する触媒上へのタ

3

ール質の析出と、それに続く炭素質の析出に伴う触媒活性の低下が一般的な問題である。また、キュメンを製造する際には n -プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等の副生が問題となる。エチルベンゼン製造の際には、キシレン類、ブチルベンゼン、ジフェニルエタン類の副生が問題となる。更にモノアルキル置換体選択率の向上が望ましい。本発明の目的とするところは、上記した様な問題点を軽減したアルキルベンゼンの製造法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記した様な問題点のないアルキルベンゼンの製造法に関し種々研究した。その結果、ベンゼンをアルキル化剤でアルキル化しアルキルベンゼン類を製造するに際し、モルデナイト結晶の c 軸方向の長さ a 軸もしくは b 軸方向の長さの比、 c/a または c/b が2以上であるモルデナイトをアルキル化の触媒として使用すれば効率よくアルキルベンゼンが得られ、上記した様な問題点も軽減されることを見だし本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、ベンゼンをアルキル化剤でアルキル化しアルキルベンゼン類を製造するに際し、モルデナイト結晶の c 軸方向の長さ a 軸もしくは b 軸方向の長さの比、 c/a または c/b が2以上であるモルデナイトを触媒として使用することを特徴とするアルキルベンゼン類の製造方法である。

【0013】而して、芳香族をアルキル化剤によりアルキル化する際に使用するモルデナイトは、 $\text{Na}_5(\text{Al}_5\text{Si}_4\text{O}_{36}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ で表される結晶状のアルミノシリケートである。通常モルデナイトは天然品または合成品を問わず、その Si/Al 比は5の近傍、シリカ/アルミナ比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)で示すと10の近傍であって、シリカ/アルミナ比で11を大きく越えるものは特殊な合成品、または酸処理、スチーム処理等による脱アルミニウムを施したもの以外は知られていない。

【0014】然るに、本発明の方法で使用するモルデナイトはシリカ/アルミナ比が10の近傍または11以上のものである。シリカ/アルミナ比が高いものは炭素質の析出が少なくそれに起因する触媒活性の低下が少ない利点があるが、あまりシリカ/アルミナ比が高いと触媒活性点である酸点が減少するため触媒活性が低くなるので、通常は10~100の範囲が多用される。

【0015】シリカ/アルミナ比が10前後のものであれば通常の合成または天然のモルデナイトを使用する。シリカ/アルミナ比が11以上のものは、通常モルデナイトに酸処理、スチーム処理等の常法を施すことで得ることもできるし、水熱合成法、例えばAm. Mineral, 65巻, 1012 (1972)等に記載の方法で調製したものを使用する。

【0016】X線結晶構造解析によるモルデナイトの構

4

造は、図1に示すように、広い12員環細孔(最大口径細孔、 6.5×7.0 オングストローム)と縦に細長い8員環細孔とが c 軸方向に平行に並び、これらの細孔が b 軸方向の8員環細孔によりつながっている。 a 軸方向には細孔は無く、 a 軸に垂直な面には細孔が開いていない。また、 a 軸、 b 軸方向には、正面図の波線のところが最も結合が少なく、へきかいし易い。側面図より見て、 c 軸方向には特にへきかいし易い面は無い。本発明の方法に於いては触媒として使用するモルデナイト、特に天然産モルデナイトの中で、上に説明したモルデナイト結晶の形態が c 軸方向の長さ a 軸もしくは b 軸方向の長さの比、 c/a または c/b が2以上、より好ましくは3以上であるものを触媒、または触媒の出発原料として使用する。 c/a または c/b の値は、通常、モルデナイトの試料を電子顕微鏡で20万~200万倍に拡大した拡大像を観察することで、容易にその値を知ることができる。電子顕微鏡で観察している結晶のどの部分が c 軸に対応するかは、同時(in situ)に電子線回折パターンを観測することで明確に知ることができる。 c/a または c/b の値は、また、走査型電子顕微鏡(SEM)により400~2000倍程度に拡大した拡大像からも容易に判定できる。特にSEMによる観察の場合、長い繊維状の結晶が観察される(c/a または c/b の値が極めて大きい)天然産モルデナイトが触媒の出発原料として好ましい。

【0017】 c/a または c/b が2以下のモルデナイト結晶の形態は、球状~楕円状、直方体状、軸の短い円筒状、等の場合が多い。この様な結晶形態のモルデナイトを触媒出発原料に使用した場合には好ましい触媒を製造するのは困難である。

【0018】観察によって得られる結晶の形態は全てのものが上記した c/a または c/b が2以上であることは必要ではない。その比が2以上、好ましくは3以上のものを含有するモルデナイトを出発原料に使用して調製した触媒の存在下にベンゼンのアルキル化反応を行えば好ましい結果を得ることができる。

【0019】通常、本発明の方法に於いて使用するモルデナイト結晶の a 軸もしくは b 軸の長さは20~1000nm程度であり、 c 軸の長さは40~100000nm程度のものが多用される。

【0020】使用するモルデナイトは、通常、水素イオン型のものが高活性を示すために多用されるが、レニウム、またはランタン等の希土類型のものも使用できる。合成、または天然のモルデナイトは、アルカリ金属イオン型、アルカリ土類金属イオン型として得られるため、アンモニウムイオンでイオン交換後アンモニウムイオンを熱分解することで水素イオン型とする。または、塩酸、硫酸、または硝酸の0.5~2規定水溶液で直接水素イオン型にイオン交換することもできる。上記のイオン交換処理を1~3回行うことによりモルデナイトのア

ルカリ金属イオンはほぼ完全に水素イオンに交換される。ナトリウムイオンの残存量は0.1~0.2%程度であるが、カリウム、カルシウム、またはマグネシウムイオン等が若干量が残存する場合があるが、これらの残存量が変動しても触媒性能には殆ど影響しない。また、不純物として含まれる石英、または長石類、無定形の粘土等も最終的に得られた触媒の性能には殆ど影響しない。天然産モルデナイトのモルデナイト含有量は50~80%程度の範囲のものが多用され、最終的に得られる触媒は満足な性能を示す。

【0021】上記の水素イオン型に交換したモルデナイトは、そのままベンゼンのアルキル化に充分使用できる活性と選択性を示すが、更にスチーム処理、またはスチーム処理に酸洗浄処理、または外表面のシリル化処理、またはこれらの処理を組み合わせた処理を施すことで分子量の大きい高沸点生成物の副生を更に抑制できる。スチーム処理はモルデナイトを350~650℃、大気圧~30kg/cm²G.で1~30時間スチームと接触させることにより実施する。

【0022】酸処理はモルデナイトを1~6規定の塩酸、硫酸、硝酸等に懸濁させて室温~100℃で1~10時間処理する。または上記の酸処理を2~3回繰り返すことにより行う。

【0023】モルデナイトの外表面のシリル化処理は適当なシリル化剤を使用し気相中でのCVD (Chemical Vapor Deposition) による方法、またはシリル化剤を溶媒中に溶かした液相中での処理法等がある。気相でのCVD法に関しては特開平3-262540、日化誌、410、(1989)等に詳細に記載されている。大量の触媒を処理するには液相中でのシリル化法が多用される。

【0024】シリル化剤はテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、等の珪素のアルコキサイド、四塩化珪素等が多用される。これらのシリル化剤を溶かす溶媒にはヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族もしくは脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、等の芳香族類、等が多用される。また、使用する溶媒中の水分が多いとシリル化剤が分解されて無駄に消費されるので、溶媒中の水分は少ないほうが好ましい。

【0025】シリル化剤の使用量はシリル化剤中の酸化珪素換算で、使用するモルデナイトに対し1~5%の範囲が多用される。また、溶媒中のシリル化剤の濃度は3~30%の範囲が多用される。

【0026】上記したシリル化剤の溶液にモルデナイトを懸濁させモルデナイトのシリル化処理を実施する。処理の温度は室温~溶液の沸点であり、通常20~200℃の範囲が多用される。処理に要する時間は処理温度に依存するが、室温近傍では3~30時間の範囲が選ばれる。

【0027】シリル化処理を終了したモルデナイトは、

濾過、または遠心分離等の常法により処理溶液から分離し窒素等の不活性ガス雰囲気に加熱するか、減圧下に加熱し付着または吸着している有機溶媒等を除去する。次いで、空気または酸素雰囲気下に400~700℃に加熱処理し触媒とする。

【0028】液相でのシリル化処理の際のモルデナイトの好ましい前処理法の一例は以下の如くである。液相でのシリル化処理に先立ち、モルデナイト中の水分含有量を所定の範囲に調節する。モルデナイト中の水分調整は種々な方法で実施できるが、例えば、水素イオン型にし、水洗、濾別、乾燥、焼成したモルデナイトに0~40℃程度の水の蒸気圧に相当する水蒸気を吸着させることにより、3~30%の水分をモルデナイトに付与する。実研室規模であればデシケーターの下部に水を入れた容器を置き、上部にモルデナイトを入れ室温で10~50時間放置すれば5~15%の水分が付与できる。モルデナイトに所定量の水分を付与する他の方法としては、イオン交換処理したモルデナイトを風乾後、110~160℃で乾燥処理することで3~20%の水分を付与できる。この方法によれば水分と共に微量のプロトン酸がモルデナイト細孔中に吸蔵され、シリル化処理中に吸蔵水分と共に少量ずつモルデナイト外表面に拡散しシリル化とシリル化剤分子のアルコキシ基の加水分解反応の触媒として作用し、シリル化処理を円滑に進行させるので好都合である。

【0029】本発明の方法で反応原料として使用するベンゼンは純度の高いものが好ましいが、特に分子量の大きなオレフィンを不純物として含有するものは触媒上にタール状物質~炭素質の析出に起因する触媒活性の低下をもたらすので好ましくない。このような不純物を含有するベンゼンを使用する際には、オレフィンを選択的に水添する触媒の存在下に水素化してから反応の原料として使用することが好ましい。本発明の方法で使用するアルキル化剤は低級オレフィン等があり、エチレン、プロピレン、ブテン類、ペンテン類またはヘキセン類等の炭素数2~6程度のオレフィンが多用される。その他のアルキル化剤はジエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、トリエチルベンゼン、トリイソプロピルベンゼン等のポリアルキルベンゼン類である。

【0030】ベンゼンに対するアルキル化剤の比率はアルキル化剤の種類、反応形式等により変化する。例えば、アルキル化剤がエチレンまたはプロピレンの場合ベンゼン対オレフィンのモル比は連続式反応の場合には、15対1~3対1の範囲が多用される。ジエチルベンゼン、トリイソプロピルベンゼン等がアルキル化剤の場合には、ベンゼン対ポリアルキルベンゼンのモル比は20対1~5対1の範囲が多用される。ベンゼンに対する触媒の使用量は回分式反応の場合を例示すれば、ベンゼン対触媒の重量比で10対1~200対1の範囲が多用される。

【0031】反応温度は、例えば、エチレンまたはジ、トリエチルベンゼンがアルキル化剤の場合150～300℃、プロピレンまたはジイソプロピルベンゼンがアルキル化剤の場合には100～250℃の範囲が多用される。反応時の圧力は大気圧～100kg/cm²G、通常5～50kg/cm²Gの範囲が多用される。触媒と反応混合物との接触時間は回分式反応では0.1～20時間、連続式反応ではWHSV (weight hourly space velocity) で表すと0.1～5kg/Hr. kg. cat. の範囲が多用される。

【0032】

【実施例】以下に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

電子顕微鏡で拡大し観察した結果c軸方向の長さが900～2000nm、a軸もしくはb軸方向の長さが200～300nmで、c/aまたはc/bの比が3～10である天然モルデナイト(宮城県、仙台近郊産;モルデナイト含有量70%)を触媒の出発原料に使用した。上記の天然モルデナイトを破碎し粒径2～3mmにふるい分けたもの100gを1規定塩酸1.5l中に投入し室温で20時間緩やかに振とうした。モルデナイトを濾別し、乾燥、500℃焼成後、大気圧下に500℃に加熱したスチームと6時間接触させた。モルデナイトを冷却*

表1

	実施例1	比較例1
エチレン転化率 (%)	99.9	99.9
モノエチルベンゼン選択率 (%)	85.5	81.3
ポリエチルベンゼン選択率*	13.2	16.7
ブチルベンゼン選択率 (%)	0.3	0.6
キシレン類選択率 (%)	0.1	0.1
ジフェニルエタン選択率 (%)	0.6	0.9
その他 (%)	0.3	0.4

注 * ジ、トリ、テトラエチルベンゼンの合計を示す。

選択率はエチレン基準のmol%を示す。

【0035】実施例2

天然産モルデナイトをSEMで600倍に拡大して観察した結果、長い繊維状の結晶形態を持つモルデナイト(秋田県、男鹿産;モルデナイト含有量62%)を触媒の出発原料に使用した。モルデナイト結晶のc/aまたはc/bの値は30～200の範囲に主に分布していた。これを破碎し粒径2～3mmの部分100g採り2規定硫酸1.5l中に投入し室温で8時間緩やかに攪はん、濾別、水洗、乾燥、600℃で焼成し水素イオン型のモルデナイトとした。テトラエトキシシラン9gを溶解したトルエン溶液200gに上記H型モルデナイトを全量投入し室温で10時間緩やかに攪とうした。モル

*後6規定硫酸1l中に投入し80～85℃で2時間緩やかに攪とうしながら加熱した。次いで、モルデナイトを濾別、水洗、乾燥後、600℃で4時間焼成し触媒を調製した。内径20mmのSUS-306製反応器に上記触媒20gを充填し、外部より砂流動浴で加熱した。室温で水を飽和させたベンゼンを使用し、ベンゼン対エチレンのモル比10対1の混合物を予熱器を経て触媒層に圧入し、240℃、37kg/cm²G、WHSV=0.8g/hr. g. cat. で反応させた。反応開始100時間後の反応器出口生成物を分析した結果を表1に示した。

【0033】比較例1

電子顕微鏡で観察した結果c軸方向の長さが400～600nm、aまたはb軸方向の長さが400～500nmでc/aまたはc/bの比が<2である天然モルデナイト(宮城県、白石近郊産;モルデナイト含有量73%)を触媒の出発原料に使用した。上記天然モルデナイトを破碎後粒径2～3mmにふるい分けたもの100gを採り実施例1と全く同様の処理を行い触媒を調製し、実施例1と同様の装置と反応条件でベンゼンとエチレンの反応を実施した。得られた結果を表1に併記した。

【0034】

【表1】

デナイトを濾別、減圧下に180℃で乾燥、空気雰囲気下に600℃で焼成し外表面をシリル化した触媒を調製した。内径20mmのSUS-306製反応器に上記触媒20gを充填し砂流動浴で外部より加熱した。室温で水を飽和したベンゼンを使用し、ベンゼン対エチレンのモル比10対1の混合物を予熱器を経て触媒層に圧入し、250℃、38kg/cm²G、WHSV=0.8g/hr. g. cat. で反応させた。反応開始100時間後の反応器出口生成物を分析した結果を表2に示した。

【0036】比較例2

天然産モルデナイトをSEMで2000倍に拡大して観

察した結果、球状～楕円状結晶形態を持つモルデナイト（秋田県、皆瀬 mine; モルデナイト含有量61%）を触媒の出発原料に使用した。モルデナイト結晶の c/a または c/b の値はく2であった。これを破砕し粒径2～3mmの部分をも100g採り2規定硫酸でイオン交換し、水洗、乾燥、焼成してH型のモルデナイトとした。テトラエトキシシラン9gを溶解したトルエン溶液200gに上記H型モルデナイトを全量投入し、室温で10時間緩やかに攪はんした。モルデナイトを濾別、減圧下に乾燥、空気雰囲気下に600℃で焼成し外表面をシリル化した触媒を調製した。

*

表2

		実施例2	比較例2
エチレン転化率	(%)	99.9	99.9
モノエチルベンゼン選択率	(%)	92.4	84.9
ポリエチルベンゼン選択率	(%)	6.9	13.9
ブチルベンゼン選択率	(%)	0.1	0.3
キシレン類選択率	(%)	0.1	0.1
ジフェニルエタン選択率	(%)	0.2	0.4
その他	(%)	0.3	0.4

注 ジ、トリ、テトラエチルベンゼンの合計を表す。

選択率はエチレン基準のモル%を表す。

【0039】実施例3

実施例2で使用したものと同一外表面をシリル化したモルデナイトを触媒に使用し、同様の反応装置を使用してベンゼンとプロピレンからキュメンを合成する反応を試験した。触媒20gを充填し、室温で水を飽和させたベンゼンを使用し、ベンゼン対プロピレンのモル比10対1から成る混合物を予熱器を経て触媒層に圧入した。反応原料の供給速度 $WHSV=0.95\text{ g/hr. g. cat.}$ 、触媒層温度210℃、圧力23k $\text{g/cm}^2\text{ G}$ で反応させた。反応開始100時間後の反応器出口成分を分析した結果、プロピレンの転化率99.9%、モノイソプロピルベンゼンの選択率93.8%、ジ、およびトリイソプロピルベンゼンの選択率5.7%であった。エチルベンゼン類、ジフェニルプロパン類の副生は痕跡量であった。

【0040】実施例4

実施例1で使用したものと同一の触媒を使用し、同様の反応装置を使用しジエチルベンゼンとベンゼンからモノエチルベンゼンを製造する反応を試験した。ベンゼン対ジエチルベンゼンのモル比12対1の混合物を $WHSV=0.95\text{ g/hr. g. cat.}$ で触媒層に圧入し、

*【0037】内径20mmのSUS-306製反応器に上記触媒20gを充填し砂流動浴で反応温度に加熱した。室温で水を飽和したベンゼンを使用し、ベンゼン対エチレンのモル比10対1から成る混合物を予熱器を経て触媒層に圧入し、250℃、38k $\text{g/cm}^2\text{ G}$ 、 $WHSV=0.8\text{ g/hr. g. cat.}$ で反応させた。反応開始100時間後の反応器出口成分を分析した結果を表2に併記した。

【0038】

【表2】

圧力30k $\text{g/cm}^2\text{ G}$ で触媒層温度235℃で反応させた。反応器出口成分を分析した結果、ジエチルベンゼンの転化率93%、モノエチルベンゼンへの選択率99%で、重質芳香族およびトルエン等の生成は痕跡量であった。

【0041】

【発明の効果】本発明の方法によれば、モノアルキル置換体の選択率が向上し、アルキル化剤であるオレフィンのオリゴマー化が抑制され、それに伴うオリゴマーとベンゼンとの反応に依り生じる高沸点化合物の生成が低減されるために、触媒上へのタール質、炭素質の析出が軽減され、それに伴う触媒活性の低下を防止できる。また、キュメン製造に際してはn-プロピルベンゼン、エチルベンゼン、およびブチルベンゼン等の副生が抑制され、エチルベンゼン製造の際には、ブチルベンゼン、キシレン類、およびジフェニルエタン類の副生が抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】モルデナイトの結晶構造を模式的に示したものである。

【図1】

